

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08183964 A**

(43) Date of publication of application: **16.07.96**

(51) Int. Cl **C10G 65/08**
B01J 23/16
B01J 23/40
B01J 23/74
// C07B 61/00
C10G 45/08
C10G 45/50

(21) Application number: **06339871**

(71) Applicant: **TONEN CORP**

(22) Date of filing: **30.12.94**

(72) Inventor: **MIURA TADASHI**

**(54) HYDROGENATIVE TREATMENT OF
FEEDSTOCK FOR FLUID-BED CATALYTIC
CRACKING**

nitrogen compounds, then introduced into (B) the second hydrotreating zone to bring the product into contact with hydrogen in the presence of a catalyst having high activity of hydrogenating the aromatic rings at 280-380°C to remove the aromatics of 2 or more rings.

(57) Abstract:

PURPOSE: To manufacture the feedstock for fluid-bed catalytic cracking which can attain high conversion and a high gas oil yield by hydrogenating the reduced-pressure light oil fraction and normal-pressure distillation residue at an elevated temperature to effect demetalization, decarbonization of the residual carbon, desulfurization and denitrogenation, followed by dearomatization at a lowered temperature.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

CONSTITUTION: The reduce-pressure light oil fraction or the topping residue or a mixture thereof is treated with hydrogen in the presence of a catalyst having a high activity of demetalization, decarbonization of the residual carbon, desulfurization and denitrogenation at a reaction temperature of 280-450°C and a reaction pressure of 2,000-20,000kpa in (A) the fist hydrotreating zone to remove metals, residual carbon, sulfur compounds and

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-183964

(43)公開日 平成8年(1996)7月16日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 10 G 65/08		9547-4H		
B 01 J 23/16	M			
23/40	M			
23/74	M			
// C 07 B 61/00	3 0 0			

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全8頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平6-339871	(71)出願人	390022998 東燃株式会社 東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号
(22)出願日	平成6年(1994)12月30日	(72)発明者	三浦 正 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡一丁目3番1号 東燃株式会社総合研究所内

(54)【発明の名称】 流動接触分解用原料の水素化処理方法

(57)【要約】

【目的】 流動接触分解反応において反応性の高い流動接触分解用原料を供給できる水素化処理方法を提供する。

【構成】 減圧軽油留分又は常圧蒸留残油留分又はこれらの混合物を比較的高温の第一水素化処理帯域において脱金属、脱残留炭素、脱硫、脱窒素を行ない、処理油を第一水素化処理帯域より低い反応温度の第二水素化処理帯域にて芳香族二環以上の核水添を行なうことにより良質で反応性の高い接触分解用原料の水素化処理方法を提供了。

【効果】 本発明により得られる水素化処理油は、接触分解反応において反応性が高く、高い転化率が得られるので軽質油が高い収率で得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】減圧軽油留分又は常圧蒸留残油留分又はこれらの混合物を第一水素化処理帯域において、脱金属、脱残留炭素、脱硫・脱窒素活性の高い水素化処理用触媒の存在下、反応温度280℃～450℃、及び反応圧力2000kPa～20000kPaを包含する水素化処理反応条件のもとに、水素と接触させることにより金属分、残留炭素分、硫黄化合物及び窒素化合物の除去された第一水素化処理油を生成させ、該水素化処理油を第二水素化処理帯域に導入し、芳香族核水素化活性の高い水素化処理用触媒の存在下において、第二水素化処理帯域の反応温度を第一水素化処理帯域の反応温度より低い温度であって280℃～380℃の反応温度で水素と接触させることにより、二環以上の芳香族成分を除去した第二水素化処理油を生成させることからなる流動接触分解原料の水素化処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、流動接触分解用原料（以下必要に応じ「FCC用原料」という。）の水素化処理方法に関し、更に詳しくは、該原料中の多環芳香族を核水素化及び水素化分解により除去し良質のFCC用原料を製造するための水素化処理方法に関するものである。本発明によれば、FCCにおいて高い転化率と高い軽質油収率を達成できるFCC用原料を提供することができる。

【0002】

【従来の技術】流動接触分解装置は、高付加価値の軽質燃料油を生産する石油精製プロセスとして技術面及び経済面において極めて重要であり、高付加価値の軽質留分への転化率及び軽質留分の収率を向上させるための限りない開発が続けられている。

【0003】しかしながら、流動接触分解用原料として、従来使用されている減圧軽油留分及び、近年、重質油の高価値化の方策として用いられている、常圧蒸留残油留分には硫黄化合物、窒素化合物、金属分及び多環芳香族等複雑な化合物が多種含まれ、これらが、接触分解装置の反応性を阻害し、製品収率を低下させるに至っている。

【0004】従って、原料油を接触分解装置に供給する前に前処理として水素化処理方法が提案されており（例えば、特開平2-41391号公報）、商用の水素化処理プロセスも稼動されている。

【0005】しかしながら、従来提案されている水素化処理方法では原料油中に含有される金属分のほか、種々の化合物を特に多環芳香族分を同時に除去することは各化合物の反応の相違から困難であり、触媒被毒となる残存化合物が多いので、FCCの反応性を向上させることは十分達成されていない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような事情のもとで、減圧軽油留分及び常圧蒸留残油留分から金属分、残留炭素分、硫黄化合物、窒素化合物のほか、多環芳香族炭化水素のすべてを効率よく除去し、反応性の高いFCC用原料を提供することができる水素化処理方法を実現することを課題とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の如き、反応性の高いFCC用原料を提供できる水素化処理

10 方法を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、水素化処理帯域が第一工程と第二工程の二つの工程から構成されるものとし、第一工程においては比較的の高温度で反応させ、金属分、残留炭素分の除去及び脱硫、脱窒素反応を効率よく行なわせた後、第二工程において、第一工程の反応温度より低い反応温度で反応させ、多環芳香族の核水素化及び水素化分解を行なわせることにより、前記課題を達成できることを見い出し、この知見に基いて本発明を完成した。

【0008】かくして、本発明によれば、

20 減圧軽油留分又は常圧蒸留残油留分又はこれらの混合物を第一水素化処理帯域において、細孔直径60Å以上の細孔容積が全細孔容積の40%以上であり、脱硫・脱窒素活性の高い水素化処理用触媒の存在下、水素化処理反応条件のもとに、水素と接触させることにより硫黄及び窒素化合物の除去された第一水素化処理油を生成させ、該水素化処理油を第二水素化処理帯域に導入し、芳香族核水素化活性の高い水素化処理用触媒の存在下において、第一水素化処理帯域の反応温度より低い反応温度で水素と接触させることにより、二環以上の多環芳香族30 成分を除去した第二水素化処理油を生成させることからなる流動接触分解原料の水素化処理方法が提供される。

【0009】更に、本発明の好ましい実施の態様として次の～の水素化処理方法が提供される。

【0010】即ち、

減圧軽油留分又は常圧蒸留残油留分又はこれらの混合物を第一水素化処理帯域において、耐火性無機酸化物を担体とし水素化活性成分としてニッケル-モリブデン成分及び／又はコバルト-モリブデン成分を担持させてなり、細孔直径Å以上の細孔容積が全細孔容積の40%以上であり、全細孔積率の大きい水素化処理用触媒の存在下、水素化処理反応条件のもとに水素と接触させることにより、金属分、残留炭素分、硫黄分及び窒素分の除去された第一水素化処理油を生成させ、該第一水素化処理油を第二水素化処理帯域に導入し、耐火性無機酸化物上に水素化活性成分を担持してなり全細孔容積率の大きい水素化処理用触媒の存在下において、第一水素化処理帯域の反応温度より低い温度であって280℃～380℃の反応温度で水素と接触させることにより二環以上の多環芳香族成分の除去された第二水素化処理油を生成させることからなる第項記載の水素化処理方法、

第一水素化処理帯域と第二水素化処理帯域の間にセパレーターを設置し、循環ガス中の硫化水素及びアンモニアをストリッピングすることからなる第項記載の水素化処理方法、及び

第一水素化処理油を第一水素化処理帯域へ導入する原料油と熱交換するか又は第二水素化処理油を合流させることにより第二水素化処理帯域の反応温度を低下させることからなる第項記載の水素化処理方法、及び第二水素化処理帯域の触媒量比が全体の触媒量の50%～10%である第項記載の水素化処理方法が提供される。以下、本発明について詳細に説明する。

【0011】本発明において、FCC用原料を調製する際に用いる減圧軽油留分及び常圧蒸留残油留分の典型的な性状は、次に掲げる如きものである。

【0012】減圧軽油留分 (VGO)

沸点範囲：550。F (288°C) - 1100。F (593°C)

硫黄化合物含有量 (Sとして) : 1重量% - 3重量%

窒素化合物含有量 (Nとして) : 200 ppm - 2000 ppm

Ni + V含有量 : 0.1 ppm - 10 ppm

残留炭素分 (CCR) 含有量 : 0.1重量% - 2重量%

常圧蒸留残油留分 (RC)

沸点範囲 : 650° F以上

硫黄化合物含有量 (Sとして) : 1重量% - 5重量%

窒素化合物含有量 (Nとして) : 500 ppm - 3000 ppm

Ni + V含有量 : 0.5 ppm - 700 ppm

残留炭素分含有量 : 1重量% - 20重量%

本発明による水素化処理方法で処理するFCC用原料としては、上記の減圧軽油留分及び常圧蒸留残油留分にのみ限るものではなく、ほかの石油精製プロセス、例えばビスピレーリング、コーキング等の熱分解装置により得られた生成物又は流動接触分解装置から得られた生成物も上記の沸点範囲に該当するものであれば使用することができる。

【0013】次に、本発明の水素化処理帯域について説明する。

【0014】本発明において第一水素化処理帯域では比較的高温の反応温度が採用され、脱金属分、脱残留炭素分、脱硫反応及び脱窒素反応が効率よく行なわれる。第*

硫黄化合物含有量 (Sとして) :

窒素化合物含有量 (Nとして) :

Ni + V含有量 :

残留炭素分含有量 :

多環芳香族成分含有量 :

第二水素化処理帯域の反応温度は、第一水素化処理帯域の反応温度より低められた温度であり、通常、280°C ~ 380°Cの範囲で採用することができる。好ましい反応温度は、300°C ~ 360°Cの範囲であるが、第一水

* 一水素化処理帯域において、好ましい反応温度は、280°C ~ 450°Cの範囲であり、更に好ましい反応温度は、300°C ~ 430°Cの範囲である。

【0015】反応圧力は、2 MPa ~ 15 MPaの範囲であり、好ましい反応圧力は 3000 kPa ~ 12000 kPa の範囲である。原料油流量は、0.5 V/H/V ~ 4.5 V/H/V の範囲であり、好ましい原料油流量は、0.6 V/H/V ~ 2.5 V/H/V の範囲である。又、水素ガス流量は、100 Nl / 原料油 1 ~

1000 Nl / 原料油 1 の範囲であり、好ましい水素ガス流量は 150 Nl / 1 ~ 600 Nl / 1 の範囲である。水素ガス中には水素化分解反応により生成した硫化水素、アンモニア又は低級炭化水素が混入され、気液分離をしないで第二水素化処理帯域へ導入することもできるが、気液分離後、硫化水素アンモニア等は除去することができる。この場合、水素化処理油はストリッピングとして低級炭化水素、硫化水素、アンモニア等は除去されるので、脱硫反応及び脱窒素反応、特に脱芳香族率を一層向上させることができる。

【0016】第一水素化処理帯域で用いられる水素化処理用触媒は、脱金属分、脱残留炭素分、脱硫及び脱窒素等の多目的を達成できるものであり、各機能を組み合せた触媒が好ましい。

【0017】脱金属分、脱残留炭素分を円滑に行なわせるためには全細孔容積率を大きくし比較的大きな細孔径を有する触媒が好ましく、反応帯域の導入部に設置することが効果的である。好ましい水素化処理用触媒は、耐火性無機酸化物を担体とし、水素化活性成分を担持してなり、細孔直径 60 Å 以上の細孔容積が全細孔容積の 30% 以上の如きものである。

【0018】耐火性無機酸化物としは、シリカ、アルミナ、チタニア、シリカーアルミナ、アルミナーチタニア、アルミナージルコニア、シリカーマグネシア等が用いられ、水素化活性成分として、バナジウム、モリブデン、タンクステン、ニッケル、コバルト、パラジウム、白金、レニウム、ルテニウム、ロジウム等が用いられ、これらは担体に担持して使用される。

【0019】第一水素化処理帯域から得られる第一水素化処理油の性状は、次の如くである。

【0020】

0.3重量%以下

600重量ppm以下

10ppm以下

2重量%以下

35重量%以下

※素化処理帯域の反応温度との関連で選択される。

【0021】反応圧力は、2000 kPa ~ 20000 kPa の範囲で採用され、好ましい反応圧力は、3000 kPa ~ 12000 kPa の範囲である。水素ガス

流量は、原料油 1 1 当たり 100 N 1 / 原料油 1 ~ 100 N 1 / 原料油 1 、好ましくは 150 N 1 / 原料油 1 ~ 700 N 1 / 原料油 1 の範囲である。

【0022】第二水素化処理帯域において、水素化処理用触媒としては、CoMo系、NiMo系、NiW系のいずれでもよいが芳香族核水素化活性の高められた水素化処理用触媒が使用される。

【0023】例えば、耐火性無機酸化物を担体とし、ニッケルーモリブデン成分又はニッケルータングステン成分を担持させて得られる水素化処理用触媒が好適である。耐火性無機酸化物としては前述の如きシリカ、アルミナ、チタニア、シリカーアルミナ、アルミナーチタニア、アルミナージルコニア、シリカーマグネシアを用いることができ、水素化活性成分としては、上記のほか貴金属成分、例えば白金、パラジウム、ルテニウム等を使用することもできる。

【0024】第二水素化処理帯域に充填される触媒量比は全体の触媒量の 50% ~ 10% が好適である。触媒量比を該範囲内に設定することにより、脱硫、脱窒素活性の水準と脱芳香族率の水準とを各々最大にすることができる。

【0025】第二水素化処理帯域は、良質の FCC 用原料を供給するために多環芳香族の除去を目的とするものであり、特定の反応温度を採用することにより達成したものである。この反応温度は、第一水素化処理帯域の反応温度と比較して低い温度であり、280°C ~ 380°C が好適である。芳香族の水添反応速度と平衡との関係から脱芳香族を最大にするように設定される。

【0026】次に本発明のプロセスについて説明すると、図 1 は、本発明の実施態様の一例としてのフローチャートを示す。図 1 において 1 及び 2 は反応塔、 3 は加熱炉、 4 及び 5 はポンプ、 6 及び 7 は気液分離器、 8 及び 9 はストリッパーを示す。

【0027】図 1 において原料油は、ライン 10 及びポンプ 4 を通り、水素と混合され、加熱炉 3 に導入され、所定温度に加熱された後、第一水素化処理反応塔に導入され、水素化処理を受ける。処理油と水素ガスとの混合物は、反応塔 1 からライン 13 を通ってセパレーター 6 に導入され、ここで気液分離される。ここで分離されたガス中の硫化水素、アンモニアはストリッピングにより除去される。一方、処理油はライン 15 を通って、スト *

* リッパー 8 に導入され、ここで軽質分がライン 17 を通って分離される。ストリッピング後の処理油はライン 16 及び 18 を経て、第二水素化処理反応塔 2 へ導入される。

【0028】本発明において第二水素化処理反応塔の反応温度を第一水素化処理反応塔の反応温度より低くすることを特徴としているが、このためライン 21 の製品の一部をライン 16 又は 18 にリサイクルし第二水素化処理反応塔 2 に導入するか、低温ガスを導入する、又は第 10 一水素化処理反応塔 1 からの製品を熱交換により低温にする等の手段を探ることができる。

【0029】反応塔 2 下部から水素ガスと処理油の混合物を取り出し、ライン 19 を経て気液分離器 7 で分離され、ライン 20 を通ってストリッパー 9 で軽質分がライン 22 から除去されてライン 21 を通って製品が回収される。

【0030】

【実施例】次に本発明を実施例により説明する。

【0031】実施例 1 ~ 4 、比較例 1 ~ 3

20 原油として減圧軽油を用い、図 1 に示すフローに従って二段階の水素化処理に供した。原料油の性状、反応条件及び評価結果を表 1 に示す。比較のため第一及び第二水素化処理の反応温度を同一とした結果についても併記した。

【0032】更に、実施例 1 ~ 4 及び比較例 1 及び 2 により得られた処理油を 700°F 以上でカットした留分について流動接触分解装置の MAT 装置を使用して反応テストを実施した。その結果を表 2 に示す。

【0033】表 1 に示した実験結果から、第二水素化処理反応塔の反応温度を低温とした場合、同一の場合と比較すると脱芳香族率において顕著な効果があり、脱硫率、脱窒素率においても好結果を得ていることが明白となった。第一水素化処理反応塔と第二水素化処理反応塔の間にセパレーターを設けた場合、脱芳香族率が一層向上することも理解される。

【0034】表 2 に示した実験結果から、実施例 1 ~ 4 、即ち第二水素化処理反応塔の反応温度を低下させて反応させたものは、430°F 転化率が高く、付加価値の高いガソリンの収率の高いことが判明した。

【0035】

【表 1】

表 1

評価条件 原料油 減圧軽油 溶点範囲 700。F - 1000。F
2. 5% 硫黄、800 ppm 硫素

反応条件	圧力	5. 5 MPa
	LHSV	1. 0 V / H / V
触媒	水素ガス量	250Ni / 1 (原料油) 第一水素化処理帯域; Ni-Co-Mo系 (2 / 3 重量比) 第二水素化処理帯域; Ni-Mo系 (1 / 3 重量比)
		実施例 1, 2, 3 は第一及び第二リアクター間にセバレーターを入れない場合。 実施例 4 は第一及び第二リアクター間にセバレーターを入れた場合。 比較例 1, 2, 3 は第一及び第二リアクター温度を一定とした場合。

評価結果

	実施例				比較例		
	1	2	3	4	1	2	3
水素化処理反応温度、℃	380	380	380	380	350	360	380
第一水素化処理帯域	310	330	350	330	350	360	380
第二水素化処理帯域	90	92	94	94	90	92	96
脱硫率、%	46	48	49	50	45	47	50
脱芳香族率、%	50	54	53	56	40	45	48
(2環以上の芳香族量)							

【0036】
【表2】

表2

水素化処理油の反応性(700。F+留分) 重量%	実施例			比較例		
	1	2	3	4	1	2
430。F - 転化率、	60	63	62	64	57	59
					56	

【0037】

【発明の効果】本発明によれば、減圧軽油留分、常圧蒸留残油留分を比較的高温の第一水素化処理帯域で脱金属、脱残留炭素、脱硫・脱窒素を行ない、より低温の第二水素化処理帯域で脱芳香族を行なうことにより、良質のFCC用原料を提供することができる。この原料をFCCで使用することにより、FCCの反応性を一層高めることができ、高い転化率と軽質油収率が得られる。

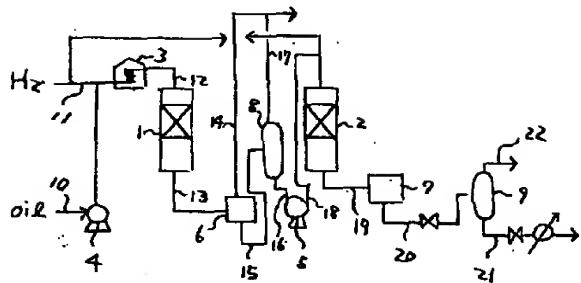
【図面の簡単な説明】

10 【図1】本発明の水素化処理方法の実施態様の一例を示すフローチャートである。

【符号の説明】

- 1 第一反応塔
- 2 第二反応塔
- 3 加熱炉
- 6 気液分離器
- 8 ストリッパー

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成7年5月29日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】発明の名称

【補正方法】追加

【補正内容】

【発明の名称】流動接触分解用原料の水素化処理方法

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】追加

【補正内容】

【請求項1】減圧軽油留分又は常圧蒸留残油留分又はこれらの混合物を第一水素化処理帯域において、脱金属、脱残留炭素、脱硫、脱窒素活性の高い水素化処理用触媒の存在下、反応温度280°C~450°C、及び反応圧力2000kPa~20000kPaを包含する水素化処理反応条件のもとに、水素と接触させることにより金属分、残留炭素分、硫黄化合物及び窒素化合物の除去された第一水素化処理油を生成させ、該水素化処理油を第二水素化処理帯域に導入し、芳香族核水素化活性の高い水素化処理用触媒の存在下において、第二水素化処理帯域の反応温度を第一水素化処理帯域の反応温度より

低い温度であって280°C~380°Cの反応温度で水素と接触させることにより、二環以上の芳香族成分を除去した第二水素化処理油を生成させることからなる流動接触分解用原料の水素化処理方法。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】追加

【補正内容】

【0008】かくして、本発明によれば、

減圧軽油留分又は常圧蒸留残油留分又はこれらの混合物を第一水素化処理帯域において、細孔直径60Å以上の細孔容積が全細孔容積の40%以上であり、脱硫、脱窒素活性の高い水素化処理用触媒の存在下、水素化処理反応条件のもとに、水素と接触させることにより硫黄及び窒素化合物の除去された第一水素化処理油を生成させ、該水素化処理油を第二水素化処理帯域に導入し、芳香族核水素化活性の高い水素化処理用触媒の存在下において、第一水素化処理帯域の反応温度より低い反応温度で水素と接触させることにより、二環以上の多環芳香族成分を除去した第二水素化処理油を生成させることからなる流動接触分解用原料の水素化処理方法が提供される。

【手続補正書】

【提出日】平成7年6月8日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】減圧軽油留分又は常圧蒸留残油留分又はこ

れらの混合物を第一水素化処理帯域において、脱金属、脱残留炭素、脱硫、脱窒素活性の高い水素化処理用触媒の存在下、反応温度280°C~450°C、及び反応圧力2000kPa~20000kPaを包含する水素化処理反応条件のもとに、水素と接触させることにより金属分、残留炭素分、硫黄化合物及び窒素化合物の除去された第一水素化処理油を生成させ、該水素化処理油を第二水素化処理帯域に導入し、芳香族核水素化活性の高い水

素化処理用触媒の存在下において、第二水素化処理帯域の反応温度を第一水素化処理帯域の反応温度より低い温度であって280℃～380℃の反応温度で水素と接触させることにより、二環以上の芳香族成分を除去した第二水素化処理油を生成させることからなる流動接触分解用原料の水素化処理方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0005

【補正方法】変更

【補正内容】

【0005】しかしながら、従来提案されている水素化処理方法では原料油中に含有される金属分のほか、種々の化合物を特に多環芳香族分を同時に除去することは各化合物の反応性の相違から困難であり、触媒被毒となる残存化合物が多いので、FCCの反応性を向上させることは十分達成されていない。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0006

【補正方法】変更

【補正内容】

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような事情のもとで、減圧軽油留分及び常圧蒸留残油留分から金属分、残留炭素分、硫黄化合物、窒素化合物のほか、多環芳香族炭化水素のすべてを効率よく除去し、反応性の高いFCC用原料を提供することができる水素化処理方法を実現することを課題とする。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正内容】

【0010】即ち、

減圧軽油留分又は常圧蒸留残油留分又はこれらの混合物を第一水素化処理帯域において、耐火性無機酸化物を担体とし水素化活性成分としてニッケルモリブデン成分及び/又はコバルトモリブデン成分を担持させてなり、細孔直径60Å以上の細孔容積が全細孔容積の40%以上であり、全細孔容積の大きい水素化処理用触媒の存在下、水素化処理反応条件のもとに水素と接触さ

せることにより、金属分、残留炭素分、硫黄分及び窒素分の除去された第一水素化処理油を生成させ、該第一水素化処理油を第二水素化処理帯域に導入し、耐火性無機酸化物上に水素化活性成分を担持してなり全細孔容積率の小さい水素化処理用触媒の存在下において、第一水素化処理帯域の反応温度より低い温度であって280℃～380℃の反応温度で水素と接触させることにより二環以上の多環芳香族成分の除去された第二水素化処理油を生成させることからなる第項記載の水素化処理方法、

第一水素化処理帯域と第二水素化処理帯域の間にセパレーターを設置し、循環ガス中の硫化水素及びアンモニアをストリッピングすることからなる第項記載の水素化処理方法、及び

第一水素化処理油を第一水素化処理帯域へ導入する原料油と熱交換するか又は第二水素化処理油を合流させることにより第二水素化処理帯域の反応温度を低下させることからなる第項記載の水素化処理方法、及び

第二水素化処理帯域の触媒量比が全体の触媒量の50%～10%である第項記載の水素化処理方法が提供される。以下、本発明について詳細に説明する。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正内容】

【0015】反応圧力は、2000kPa～20000kPaの範囲であり、好ましい反応圧力は3000kPa～12000kPaの範囲である。原料油流量は、0.5V/H/V～4.5V/H/Vの範囲であり、好ましい原料油流量は、0.6V/H/V～2.5V/H/Vの範囲である。又、水素ガス流量は、100N1/原料1～1000N1/原料油1の範囲であり、好ましい水素ガス流量は150N1/1～600N1/1の範囲である。水素ガス中には水素化分解反応により生成した硫化水素、アンモニア又は低級炭化水素が混入され、気液分離をしないで第二水素化処理帯域へ導入することもできるが、気液分離後、硫化水素アンモニア等は除去することができる。この場合、水素化処理油はストリッピングして低級炭化水素、硫化水素、アンモニア等が除去されるので、脱硫反応及び脱窒素反応、特に脱芳香族率を一層向上させることができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

C 10 G 45/08

45/50

識別記号 庁内整理番号

A 9547-4H

9547-4H

F I

技術表示箇所